

⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ ⑫ Offenlegungsschrift
⑯ ⑯ DE 197 16 116 A 1

⑯ Int. Cl. 6:
C 08 L 27/12

C 08 K 5/053
C 08 K 5/057
C 08 J 3/24
C 08 K 5/17
C 08 K 5/50
// (C08L 27/12,27:14,
27:18,27:20)

DE 197 16 116 A 1

⑯ ⑯ Aktenzeichen: 197 16 116.2
⑯ ⑯ Anmeldetag: 17. 4. 97
⑯ ⑯ Offenlegungstag: 29. 1. 98

⑯ Unionspriorität:

213216/96 24.07.96 JP

⑯ Anmelder:

Nippon Mektron, Ltd., Tokio/Tokyo, JP

⑯ Vertreter:

HOFFMANN · EITLE, 81925 München

⑯ Erfinder:

Tatsu, Haruyoshi, Hitachi, Ibaraki, JP; Naraki,
Akihiro, Kitaibaraki, Ibaraki, JP; Yamamoto, Yuichi,
Takahagi, Ibaraki, JP

⑯ Fluorhaltige Elastomerzusammensetzung

⑯ Diese Erfindung beschreibt ein fluorhaltiges Elastomer, umfassend Vinylidenfluorid, Tetrafluorethylen und Hexafluorpropylen mit einem hohen Fluorgehalt (z. B. wenigstens 68 Gew.-%), das mit einem Vernetzungsmittel auf Polyolbasis durch weitere Copolymerisation von 2H-Pentafluorpropylen in das Elastomer vulkanisiert werden kann, wodurch die resultierenden Vulkanisationsprodukte mit verbesserten Eigenschaften wie rheologischen Eigenschaften, physikalischen Eigenschaften im Normalzustand und Kompressions-Set erhalten werden können. Die durch die Vulkanisation mit einem Vernetzungsmittel auf Polyolbasis und einer quartären Oniumsalzverbindung erhaltenen Vulkanisationsprodukte haben eine gute Permeationsresistenz gegenüber Kraftstofföl als Ergebnis eines Permeationsversuches mit einem gemischten Lösungsmittel aus Benzin/Methanol in einem Volumenverhältnis von 85/15.

DE 197 16 116 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 11. 97 702 065/681

11/27

Beschreibung

Diese Erfindung betrifft eine fluorhaltige Elastomerzusammensetzung und genauer ausgedrückt eine fluorhaltige Elastomerzusammensetzung, die Vulkanisationsprodukte ergeben kann, die für Brennstofföl eine distinguierte Permeationsresistenz aufweisen.

JP-A-8-12840 offenbart eine fluorhaltige Elastomerzusammensetzung mit guter Verarbeitbarkeit und zur Verwendung als Vulkanisationsformmaterialien für Kraftstoffschläuche, Injektor-O-Ringe, etc. Die fluorhaltige Elastomerzusammensetzung umfaßt als essentielle Komponente in fluorhaltiges Elastomer mit einem Copolymer oder r Terpolymer auf Vinylidenfluoridbasis mit zumindest 67 Gew.% Fluor und 30 bis 50 Gew.% Vinylidenfluorid und 20 bis 60 Gew.% Hexafluorpropyle und ein Addukt aus inner Polyhydroxy- oder Polythiolverbindung als Härtungsmittel und einer quartären Phosphoniumsalzverbindung als Förderer in einem Verhältnis des Härtungsmittels zu dem Förderer von 2 bis 5, bezogen auf Mol.

Es wird weiterhin empfohlen, daß eine Aminophosphoniumverbindung als eine quartäre Phosphoniumsalzverbindung als Promotorkomponente bevorzugt ist. Jedoch ist eine derartige Aminophosphoniumverbindung sehr schwer zu erhalten und ebenfalls sehr teuer, wodurch für die industrielle Verwendung ein ernsthaftes Hindernis aufgestellt wird. Weiterhin ist es nicht erwünscht, eine Aminverbindung mit carcinogener Gefahr zu verwenden, und es gibt ebenfalls die Gefahr der Erzeugung von nicht-bevorzugten Nitrosoverbindungen aus der Aminverbindung, wenn sie bei der Wärmevulkanisierung verwendet wird.

Es ist bekannt, daß ein fluorhaltiges Elastomer mit einem hohen Fluorgehalt im allgemeinen eine geringe Benzispermeabilität aufweist, und somit ist es ein sehr wünschenswertes Material angesichts der gesamten Steuerung der Freisetzung von Benzin von Autos (California SHED regulations, USA). Von allen hat ein fluorhaltiges Elastomer mit einem Fluorgehalt von 68 Gew.% eine gute Ausgewogenheit zwischen der Permeationsresistenz für Benzin und Niedertemperaturresistenz. Wenn jedoch ein Copolymer oder Terpolymer auf Vinylidenfluoridbasis, umfassend Vinylidenfluorid (VdF) und Hexafluorpropyle (HFP) mit einer Polyhydroxyverbindung vernetzt wird, scheint dessen Vernetzungsmechanismus eine Additionsreaktion von Phenolatanionen an Doppelbindungen zu sein, die durch Dehydrofluorierungsreaktion von VDF-HFP-Ketten gebildet sind. Das Copolymer oder Terpolymer auf VdF-HFP-Basis mit einem hohen Fluorgehalt hat weniger VdF-HFP-Ketten und somit läuft die Vernetzungsreaktion durch eine Polyhydroxyverbindung sehr langsam ab. Eine solche Tendenz ist insbesondere bei einem fluorhaltigen Elastomer mit einem Fluorgehalt von 68 Gew.% oder mehr beachtlich. Eine langsame Vernetzungsreaktion erniedrigt die Vernetzungsdichte, was weiterhin zu einer Veränderung der physikalischen Eigenschaften wie Kompressions-Set, etc. führt.

Ein Ziel dieser Erfindung liegt darin, eine fluorhaltige Elastomerzusammensetzung anzugeben, die Vulkanisationsprodukte mit einer distinguierten Permeationsresistenz für Kraftstofföl und ebenfalls verbesserten Eigenschaften wie Kompressions-Set, etc. ergeben kann, wenn sie mit einer Polyhydroxyverbindung (auf Polyolbasis) als Vernetzungsmittel vernetzt wird, wobei die Zusammensetzung ein Copolymer auf Vinylidenfluorid-Hexafluorpropyle-Basis mit einem hohen Fluorgehalt umfaßt.

Eine fluorhaltige Elastomerzusammensetzung entsprechend dieser Erfindung umfaßt ein fluorhaltiges Elastomer mit einem Fluorgehalt von wenigstens 68 Gew.%, wobei das Elastomer ein quartäres Copolymer ist, umfassend Vinylidenfluorid, Tetrafluorethylen, Hexafluorpropyle und 2H-Pentafluorpropyle; ein Vernetzungsmittel auf Polyolbasis und eine quartäre Oniumsalzverbindung.

Ein Copolymer, umfassend Vinylidenfluorid (VdF), Tetrafluorethylen (TFE), Hexafluorpropyle (HFP) und 2H-Pentafluorpropyle (PFP) zur Verwendung gemäß dieser Erfindung ist ein neues Copolymer und umfaßt etwa 35 bis etwa 65 Mol%, bevorzugt etwa 40 bis 60 Mol% Vinylidenfluorid, etwa 10 bis 30 Mol%, bevorzugt etwa 15 bis 30 Mol% Tetrafluorethylen, etwa 16 bis 30 Mol%, bevorzugt etwa 16 bis 25 Mol% Hexafluorpropyle und etwa 0,5 bis 5 Mol%, bevorzugt etwa 1 bis 3 Mol% 2H-Pentafluorpropyle, wobei die Gesamtsumme 100 Mol% ist und hat einen Fluorgehalt von wenigstens 68 Gew.%, bevorzugt 68 bis 71 Gew.% und einen η_{sp}/c -Wert (gemessen als eine 1 Gew.%-ige Lösung in Methyläthylketon bei 35°C) von wenigstens 0,5, bevorzugt 0,6 bis 1,5.

Wenn 2H-Pentafluorpropyle, das das Charakteristikum des quartären Copolymers zur Verwendung gemäß dieser Erfindung ist, weniger als etwa 0,5 Mol% ist, ist keine wesentliche Verbesserung der Vulkanisationsrate beobachtbar, was dazu führt, daß solche Eigenschaften wie die rheologischen Eigenschaften, physikalischen Eigenschaften im Normalzustand und Kompressions-Set nicht verbessert werden, während über etwa 5 Mol% die Verschlechterung der Niedertemperaturresistenz beachtlich ist und ein höherer Anteil im Hinblick auf die Kosten nicht bevorzugt ist.

Das quartäre Copolymer kann weiterhin eine Olefinverbindung wie Ethylen, Propylen, Isobutylen, etc. oder eine Vinylverbindung wie Methylvinylether, Ethylvinylether, Butylvinylether, Methylallylether, Vinylacetat, Vinylpropionat, Perfluor(methylvinylether), Perfluor(propylvinylether), Perfluor(alkoxyalkylvinylether), etc. in einem solchen Ausmaß enthalten, daß die Eigenschaften des quartären Copolymers nicht beeinträchtigt werden (d. h. nicht mehr als etwa 5 Mol% auf Basis des Copolymers).

Die Copolymerisation kann durch irgendein Polymerisationsverfahren durchgeführt werden, z. B. durch Emulsionspolymerisation, Suspensionpolymerisation, Lösungspolymerisation, Massenpolymerisation, etc. Von diesen ist die Emulsionspolymerisation im Hinblick auf den Erhalt eines höheren Polymerisationsgrades und die Ökonomie bevorzugt, und sie wird im allgemeinen bei einer Temperatur von etwa 0 bis 80°C, bevorzugt etwa 0 bis 60°C unter einem Druck von etwa 0 bis 20 kg/cm² Gauge, bevorzugt etwa 0 bis 10 kg/cm² Gauge unter Verwendung eines wasserlöslichen anorganischen Peroxids wie Ammoniumpersulfat, etc. oder eines Redoxsystems davon mit einem Reduktionsmittel als Katalysator und Ammoniumperfluoroctanoat, Ammoniumperfluorheptanoat, Ammoniumperfluoronanoat, etc. oder einer Mischung davon, bevorzugt Ammoniumperfluoroctanoat als Emulgator durchgeführt, wobei eine Elektrolytverbindung mit Pufferwirkung wie Na₂HPO₄, NaH₂PO₄,

KH_2PO_4 oder NaOH , etc. dazugegeben werden kann, um den pH des Polymerisationssystems einzustellen.

Das resultierende quartäre Copolymer wird durch ein Vernetzungsmittel auf Polyolbasis und ein quartäres Oniumsalz vulkanisiert.

Das Vernetzungsmittel auf Polyolbasis zur Verwendung bei dieser Erfindung umfaßt zum Beispiel eine aromatisch Polyhydroxyverbindung wie 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan (Bisphenol A), 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)perfluorpropan (Bisphenol AF), Hydrochinon, Catechol, Resorcinol, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 4,4'-Dihydroxydiphenylmethan, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)butan, etc. oder deren Alkalimetallsalze oder Erdalkalimetallsalze. Etwa 0,5 bis etwa 10 Gew. Teile, bevorzugt etwa 1 bis 5 Gew. Teile des Vernetzungsmittels können pro 100 Gew. Teilen des fluorhaltigen Elastomers verwendet werden.

Als quartäres Oniumsalz können etwa 0,1 bis etwa 30 Gew. Teile, bevorzugt etwa 0,2 bis 20 Gew. Teile von zumindest einem von Ammoniumsalzen oder Phosphoniumsalzen, dargestellt durch die folgenden allgemeinen Formeln, pro 100 Gew. Teile des fluorhaltigen Elastomers verwendet werden. Unter etwa 0,1 Gew. Teilen können Vulkanisationsprodukte mit gewünschten physikalischen Eigenschaften nicht erhalten werden, während bei mehr als 30 Gew. Teilen die resultierenden Vulkanisationsprodukte wegen ihrer geringeren Reckfähigkeit unpraktisch werden.



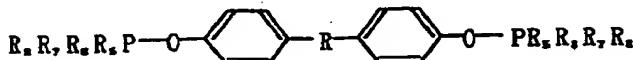
worin R_1 bis R_4 eine Alkylgruppe, eine Alkoxygruppe, eine Arylgruppe, Alkylarylgruppe, Aralkylgruppe oder Polyoxyalkylengruppe mit jeweils 1 bis 25 Kohlenstoffatomen bedeuten oder worin 2 oder 3 von R_1 bis R_4 eine heterozyklische Struktur zusammen mit P oder N bilden können;

und X^- ein Anion wie Cl^- , Br^- , I^- , HSO_4^- , H_2PO_4^- , H_2BO_4^- , RCOO^- , ROSO_2^- , RSO^- , ROPO_2H^- , CO_3^- , BF_4^- , etc. ist, worin R eine Alkyl- oder Arylgruppe ist.

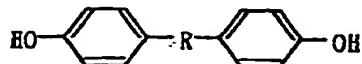
Spezifisch umfaßt das quartäre Ammoniumsalz zur Verwendung bei dieser Erfindung zum Beispiel Tetraethylammoniumbromid, Tetrabutylammoniumchlorid, Tetrabutylammoniumbromid, Tetrabutylammoniumiodid, n-Dodecyltrimethylammoniumbromid, Cetyltrimethylbenzylammoniumchlorid, Methylcetyltrimethylbenzylammoniumbromid, Cetyltrimethylbenzylammoniumbromid, Octadecyltrimethylbenzylammoniumbromid, Cetyltrimethylbenzylammoniumchlorid, Cetyltrimethylbenzylammoniumbromid, Cetyltrimethylbenzylammoniumiodid, Cetyltrimethylbenzylammoniumsulfat, 1-Benzyltrimethylbenzylammoniumchlorid, 1-Benzyl-3,5-dimethyltrimethylbenzylammoniumchlorid, 1-Benzyl-4-phenyltrimethylbenzylammoniumchlorid, 1,4-Dibenzyltrimethylbenzylammoniumchlorid, 1-Benzyl-4-(pyrrolidinyl)trimethylbenzylammoniumchlorid, 1-Benzyl-4-pyridinyltrimethylbenzylammoniumchlorid, Tetraethylbenzylammoniumacetat, Trimethylbenzylammoniumbenzoat, Trimethylbenzylammonium-p-toluoisulfonat, Trimethylbenzylammoniumborat, 8-Benzyl-1,8-diazabicyclo(5,4,0)-undec-7-eniumchlorid, 1,8-Diazabicyclo(5,4,0)-undecen-7-methylammoniumethosulfat, 5-Benzyl-1,5-diazabicyclo(4,3,0)-5-noneniumchlorid, 5-Benzyl-1,5-diazabicyclo(4,3,0)-5-noneniumbromid, 5-Benzyl-1,5-diazabicyclo(4,3,0)-5-noneniumtetrafluorborat, 5-Benzyl-1,5-diazabicyclo(4,3,0)-5-noneniumhexafluorophosphat, etc.

Das quartäre Phosphoniumsalz zur Verwendung bei dieser Erfindung umfaßt zum Beispiel Tetraphenylphosphoniumchlorid, Triphenylbenzylphosphoniumchlorid, Triphenylbenzylphosphoniumbromid, Triphenylmethoxy-methylphosphoniumchlorid, Triphenylmethylcarbonylmethylphosphoniumchlorid, Triphenylmethoxycarbonylmethylphosphoniumchlorid, Trioctylbenzylphosphoniumchlorid, Trioctylmethylphosphoniumbromid, Trioctylmethylphosphoniumacetat, Trioctylmethylphosphoniumdimethylphosphat, Tetraethylphosphoniumchlorid, Tetrapropylphosphoniumchlorid, Tetrabutylphosphoniumchlorid, Tetraoctylphosphoniumchlorid, Tetrabenzylphosphoniumchlorid, Cetyltrimethylbenzylphosphoniumchlorid etc.

Als Vernetzungsmittel auf Polyolbasis kann weiterhin ein quartäres Phosphoniumsalz alleine oder zusammen mit einer Bisphenolverbindung verwendet werden, dargestellt durch die folgende allgemeine Formel:



worin R eine Alkylengruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, eine Perfluoralkylengruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, eine SO_2 -Gruppe oder eine O-Gruppe ist; und R_5 , R_6 , R_7 und R_8 gleich oder verschieden voneinander sind und Alkylgruppen, Alkenylgruppen, Arylgruppen, Alkylarylgruppen oder Aralkylgruppen mit jeweils 1 bis 25 Kohlenstoffatomen sind. Die Bisphenolverbindung kann leicht durch Reaktion von einem Molteil einer Bisphenolverbindung, dargestellt durch die folgende allgemeine Formel:



mit 2 Molteilen eines quartären Phosphoniumhalogenides, dargestellt durch die folgende allgemeine Formel:



worin R_5 , R_6 , R_7 und R_8 die gleichen Bedeutungen wie oben definiert aufweisen, und X Cl oder Br ist, erhalten werden.

Das quartäre Phosphoniumsalz, dargestellt durch die allgemeine Formel $\text{PR}_5\text{R}_6\text{R}_7\text{R}_8\text{X}$ umfaßt zum Beispiel Tetraphenylphosphoniumchlorid, Triphenylbenzylphosphoniumchlorid, Triphenylbenzylphosphoniumbromid,

Triphenylmethoxymethylphosphoniumchlorid, Triphenylmethylcarbonylmethylphosphoniumchlorid, Triphenylethoxycarbonylmethylphosphoniumchlorid, Trioctylbenzylphosphoniumchlorid, Trioctylmethylphosphoniumbromid, Trioctylethylphosphoniumacetat, Trioctylethylphosphoniumdimethylphosphat, Tetraethylphosphoniumchlorid, Tetrapropylphosphoniumchlorid, Tetrabutylphosphoniumchlorid, Tetraoctylphosphoniumchlorid, Tetrabenzylphosphoniumchlorid, Tetravinylphosphoniumchlorid, Tetraallylphosphoniumchlorid, Cetyltrimethylbenzylphosphoniumchlorid etc.

Die zuvor genannten Komponenten für das Vulkanisationssystem können mit dem fluorhaltigen Elastomer direkt oder nach Verdünnung mit Ruß, Silica, Lehm, Talkum, Diatomeenerde, Bariumsulfat, etc. vermischt und geknetet werden oder als Mast- τ -Batch-Dispersion mit dem fluorhaltigen Elastomer verwendet werden. Diese 5 Erfahrung kann weiterhin einen bekannten Füllstoff oder Verstärkungsmittel (z. B. Ruß, Silica, Graphit, Lehm, 10 Talkum, Diatomeenerde, Bariumsulfat, Titanoxid, Wollastonit, etc.), Weichmacher, Gleitmittel, Verarbeitungshilfe, Pigment, etc. angemessen neben den oben erwähnten Komponenten enthalten.

Die Vulkanisierung kann durch Erhitzen nach dem Vermischen des fluorhaltigen Elastomers mit den oben 15 erwähnten Komponenten durch das übliche Mischverfahren, zum Beispiel durch Walzenmischen, Knetmischen, Banbury-Mischen, Lösungsmischen, etc. durchgeführt werden. Die Vulkanisierung wird im allgemeinen bei einer Temperatur von etwa 100 bis etwa 250°C für etwa 1 bis etwa 120 min für die primäre Vulkanisierung und bei einer Temperatur von etwa 150 bis etwa 300°C für 0 bis 30 h für die sekundäre Vulkanisierung durchgeführt. Weiterhin kann die Vulkanisierung durch Spritzgießen durchgeführt werden.

20 Erfnungsgemäß kann ein fluorhaltiges Elastomer mit Vinylidenfluorid, Tetrafluorethylen und Hexafluorpropylen mit einem hohen Fluorgehalt mit einem Vernetzungsmittel auf Polyolbasis durch weitere Copolymerisation von 2H-Pentafluorpropylen in das Elastomer vulkanisiert werden, und Vulkanisationsprodukte mit verbesserten Eigenschaften wie rheologischen Eigenschaften, physiologischen Eigenschaften im Normalzustand und Kompressions-Set können dadurch erhalten werden.

25 Die Vulkanisationsprodukte haben eine distinguierte Permeationsresistenz gegenüber Brennstoffölen als Ergebnis eines Permeationstest mit einem gemischten Lösungsmittel aus Benzin/Methanol (Volumenverhältnis: 85 : 15), und somit werden sie effektiv als Materialien für Brennstoffschloräthe, Schaftabdichtungen, Injektor-O-Ringe verwendet.

Diese Erfahrung wird unter Bezugnahme auf die Beispiele und Vergleichsbeispiele näher erläutert.

30 Beispiel 1

In einen Autoklaven mit einer Kapazität von 11,2 l, der mit einem Rührer ausgerüstet war, wurden die folgenden Verbindungen gegeben:

35	Perfluoroctansäure	2,2 g
	Natriumhydroxid	2,1 g
	Natriumsulfat	2,0 g
	gereinigtes Wasser	5,9 l

40 Unter-Druck-Setzung durch ein Stickstoffgas und Evakuierung wurden wiederholt, zur Entfernung von Sauerstoff aus dem Autoklaven. Dann wurde mit dem Autoklaven eine Druckreduktion durchgeführt und anschließend 3,3 g Isopropanol und die folgenden Monomeren in den Autoklaven als anfängliche Charge gegeben, und der Autoklav wurde bei 80°C gehalten:

45	VDV/TFE-Mischgas (molares Verhältnis: 75,5/24,5)	190 g
	HFP	300 g
	PFP	120 g

50 Dann wurde eine wässrige Lösung, umfassend 5,9 g Ammoniumpersulfat in 100 ml gereinigtem Wasser in den Autoklaven unter Druck gegeben.

Das oben erwähnte VDF/TFE-Mischgas wurde weiterhin in den Autoklaven in diesem Zustand durch einen 55 Kompressor gegeben, bis der Autoklavendruck 30 kg/cm² Gauge erreichte und dann wurde HFP weiterhin unter Druck in einer solchen Menge zugegeben, daß die HFP-Menge 48,6 Gew.% war, bezogen auf das weitere zugegebene Mischgas. Die weitere Zugabe erforderte 80 Minuten, wodurch das gesamte zugegebene Mischgas 1770 g und die gesamte Menge an zugegebenem HFP 860 g ausmachte. Während der weiteren Zugabe wurde der Autoklav unter einem Druck von 29 bis 30 kg/cm² Gauge gehalten. 30 Minuten nach der weiteren Zugabe 60 wurde der Innendruck des Autoklaven auf etwa 12 kg/cm² Gauge vermindert, und nicht reagierte Monomere und 8,9 kg Latex (Feststoffgehalt: 32,2 Gew.%) wurden von dem Autoklaven zu dieser Zeit wiedergewonnen. Der wiedergewonnene Latex wurde langsam zu einer wässrigen 10 Gew.-%-igen Natriumchloridlösung bei 7000 zum Koagulieren des gebildeten Polymers gegeben, mit anschließendem Waschen mit Wasser und Trocknen, wodurch etwa 2,7 kg des Copolymers erhalten wurden.

65 Dieses Copolymer hatte einen η_{sp}/c -Wert von 0,92, gemessen als 1,0 Gew.-%-ige Lösung in Methylethylketon bei 35°C, und eine Copolymerzusammensetzung aus 21,2 Mol% TFE, 61,4 Mol% VDF, 16,2 Mol% HFP und 1,2 Mol% PFP, gemessen durch ¹⁹F-NMR, mit der Ausnahme der Prozentsätze von HFP und PFP, die von Mengen der nicht reagieren Monomeren in dem verbleibenden Gas stammten, die durch Chromatographie bestimmt

wurden. Der Fluorgehalt, der von der Copolymerzusammensetzung berechnet wurde, war 68,4 Gew.%.

Beispiel 2

Die Polymerisationsraktion wurde wie bei Beispiel 1 durchgeführt, wobei die anfangs zugegebenen Mengen an HFP und PFP auf jeweils 200 g und die Menge an Ammoniumpersulfat auf 7,5 g geändert wurden, wodurch 2,5 kg Copolymer erhalten wurden. Das Copolymer hatte einen η_{sp}/c -Wert von 0,81 und eine Copolymerzusammensetzung von 22,4 Mol% TFE, 59,6 Mol% VdF, 16,1 Mol% HFP und 1,9 Mol% PFP. Der Fluorgehalt, der von der Copolymerzusammensetzung berechnet war, war 68,6 Gew.%.

Vergleichsbeispiel 1

Wie bei Beispiel 1 wurde die Polymerisation durchgeführt, wobei die Menge an HFP auf 400 g ohne Verwendung von PFP als Anfangscharge geändert wurde, wodurch ein Copolymer mit einem η_{sp}/c -Wert von 0,90 und einer Copolymerzusammensetzung aus 21,0 Mol% TFE, 61,6 Mol% VdF und 17,4 Mol% HFP erhalten wurde.

Beispiel 3

100 Gew. Teile der jeweiligen Polymere, erhalten in Beispiel 1 und 2 und Vergleichsbeispiel 1 wurden zu den folgenden Verbindungen gegeben:

Gew.-Teile

Bisphenol AF	2	25
MT-Ru8	20	
Calciumhydroxid	6	
Magnesiumoxid	3	
Benzyltriphenylphosphoniumchlorid	0,4	

Die resultierende Mischung wurde durch eine offene Walze geknetet, und mit der gekneteten Mischung wurde eine Druckvulkanisierung (primäre Vulkanisierung) bei 180°C für 10 Minuten und dann eine Ofenvulkanisierung (Sekundärvulkanisierung) bei 230°C für 24 h durchgeführt.

Die rheologischen Eigenschaften (entsprechend ASTM D1646-74) und ODR-100 bei 180°C zur Auswertung der Vulkanisationsrate (entsprechend ASTM D2084-81) während der Vulkanisierung und die physikalischen Eigenschaften (entsprechend ASTM D412-83) und Kompressions-Set (entsprechend DIN 53517) der Vulkanisationsprodukte wurden gemessen, und die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 gezeigt.

Tabelle 1

	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3
(Copolymer)	Bsp.1	Bsp.2	Vgl. Bsp.1
(Rheologische Eigenschaften)			
Mooneyviskosität bei 125°C (ML ₁₊₄)	55	48	51
Mooney-Anvulkanisation bei 125°C (Minimale Viskosität)	53	45	48
Zeit, die für eine Viskositätserhöhung um 5 Punkte erforderlich ist (min) (ODR 100 bei 180°C)	23	19	29
ML (kg . cm)	8,3	7,9	8,3
MH (kg . cm)	60	55	53
T _{c10} (min)	1,3	0,9	2,2
T _{c90} (min)	2,2	1,9	2,9
(Physikalische Eigenschaften im Normalzustand)			
Shore A Härte	69	68	67
100% Modul (MPa)	5,2	5,5	4,4
Zugfestigkeit (MPa)	16,5	15,8	14,3
Bruchdehnung (%)	230	200	220
(Kompressions-Set)			
200°C für 70 h (%)	20	19	22

Das gemäß Beispiel 1 erhaltene Copolymer wurde zu einem Scheibenblatt mit einem Durchmesser von 20 mm und einer Dicke von 2 mm durch Vulkanisation entsprechend der oben erwähnten Mischformulierung und den oben erwähnten Vulkanisationsbedingungen geformt, und das scheibenförmige Blatt wurde als obere Abdeckung auf eine Öffnung mit einem Durchmesser von 10 mm eines Behälters aus rostfreiem Stahl (Nettovolumen: 5 ml) verwendet. Ein gemischtes Lösungsmittel aus Benzin/Methanol (Volumenverhältnis: 85/15) wurde in den Behälter gegeben, und der Behälter wurde in einer Atmosphäre bei 25°C stehengelassen. Ein Gewichtsunterschied des gesamten Behälters am dritten und am siebten Tag wurde gemessen. Die Menge des permeierten gemischten Lösungsmittels durch die obere Abdeckung, die so gemessen wurde, war 14,5 mg, was einer Permeationsrate von 13,2 g · mm/m²d entspricht.

10

Beispiel 4

In einen Autoklaven mit einer Kapazität von 11,2 l, der mit einem Rührer ausgerüstet war, wurde die folgenden Verbindungen gegeben:

15

Perfluoroctansäure	6,6 g
Natriumdihydrogenphosphat	1,6 g
gereinigtes Wasser	4,9 Liter

20

Die Unter-Druck-Setzung durch ein Stickstoffgas und Evakuierung wurden wiederholt, zur Entfernung von Sauerstoff von dem Autoklaven. Dann wurde mit dem Autoklaven eine Druckreduktion durchgeführt, und anschließend wurden 3,3 g Isopropanol und die folgenden Monomeren in den Autoklaven als anfängliche Charge gegeben und der Autoklav wurde bei 75°C gehalten:

25

VdF/TFE Mischgas (molares Verhältnis 71,0/29,0)	270 g
HFP	600 g
PFP	250 g

30

Dann wurde eine wässrige Lösung, umfassend 5,9 g Ammoniumpersulfat in 100 ml gereinigtem Wasser, unter Druck zu dem Autoklaven gegeben.

Das oben erwähnte VdF/TFE-Mischgas wurde weiterhin in den Autoklaven in diesem Zustand durch einen Kompressor gegeben, bis der Autoklavendruck 24 kg/cm² Gauge erreichte, und dann wurde HFP weiterhin unter Druck in einer solchen Menge zugegeben, daß die HFP-Menge 1,42 Gew.% war, bezogen auf das weiter zugegebene Mischgas. Die weitere Zugabe erforderte 180 Minuten, wodurch die Gesamtmenge an zugegebenem Mischgas 660 g und die von HFP 850 g ausmachte. Während der weiteren Zugabe wurde der Autoklav unter einem Druck von 23 bis 24 kg/cm² Gauge gehalten. 30 Minuten nach der weiteren Zugabe wurde der Innendruck des Autoklaven auf etwa 16 kg/cm² Gauge vermindert, und nicht reagierte Monomere und 6,2 kg Latex (Feststoffgehalt: 20,5 Gew.%) wurden von dem Autoklaven zu dieser Zeit wiedergewonnen. Der wieder gewonnene Latex wurde langsam zu einer wässrigen 10 Gew.-%-igen Natriumchloridlösung bei 70°C zum Koagulieren des gebildeten Polymers gegeben, mit anschließendem Waschen mit Wasser und Trocknen, wodurch etwa 1,25 kg Copolymer erhalten wurden.

45

Dieses Copolymer hatte einen η_{sp}/c -Wert von 0,82, gemessen als eine 1,0 Gew.-%-ige Lösung in Methylethylketon bei 35°C, und eine Copolymerzusammensetzung von 22,3 Mol% TFE, 53,0 Mol% VdF, 22,1 Mol% HFP und 2,6 Mol PFP, gemessen durch ¹⁹F-NMR, mit der Ausnahme der Prozentsätze für HFP und PFP, die sich von den Mengen der nicht-reagierten Monomeren in dem verbleibenden Gas ableiteten und durch Chromatographie bestimmt wurden. Der Fluorgehalt wurde von der Copolymerzusammensetzung berechnet und war 69,8 Gew.%.

50

Vergleichsbeispiel 2

Wie in Beispiel 4 wurde die Polymerisationsreaktion durchgeführt, wobei die Mengen an HFP auf 830 g als Anfangscharge geändert wurde, ohne daß PFP verwendet wurde, wodurch ein Copolymer mit einem η_{sp}/c -Wert von 0,84 und einer Copolymerzusammensetzung von 21,8 Mol% TFE, 53,5 Mol% VdF und 24,7 Mol% HFP erhalten wurde.

Vergleichsbeispiel 3

60

Die Auswertung der Copomere von Beispiel 4 und Vergleichsbeispiel 2 und die resultierenden Vulkanisationsprodukte wurden auf gleiche Weise wie bei Beispiel 3 durchgeführt, und die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 2 gezeigt.

65

Tabelle 2

	Nr. 4	Nr. 5
(Copolymer)	Bsp. 4	Vgl. Bsp. 2
(ODR 100 bei 180 °C)		
ML (kg . cm)	8,1	7,9
MH (kg . cm)	53	46
Tc ₁₀ (min)	4,3	12,3
Tc ₉₀ (min)	7,5	25,9
(Physikalische Eigenschaften im Normalzustand)		
Shore A Härte	67	62
100% Modul (MPa)	4,6	3,7
Zugfestigkeit (MPa)	15,1	12,6
Bruchdehnung (%)	260	340
(Kompressions-Set)		
200 °C für 70 h (%)	24	39

Patentansprüche

- Fluorhaltige Elastomerzusammensetzung, umfassend ein Fluorhaltiges Elastomer mit einem Fluorgehalt von wenigstens 68 Gew.%, wobei das Elastomer ein quartäres Copolymer ist, umfassend Vinylidenfluorid, Tetrafluorethylen, Hexafluorpropylen und 2H-Pentafluorpropylen; ein Vernetzungsmittel auf Polyolbasis; und eine quartäre Oniumsalzverbindung. 25
- Elastomerzusammensetzung nach Anspruch 1, worin das fluorhaltige Elastomer 35 bis 65 Mol% Vinylidenfluorid, 10 bis 30 Mol% Tetrafluorethylen, 16 bis 30 Mol% Hexafluorpropylen und 0,5 bis 5 Mol% 2H-Pentafluorpropylen enthält, wobei die Gesamtsumme 100 Mol% ist. 30
- Elastomerzusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, worin das Vernetzungsmittel auf Polyolbasis eine aromatische Polyhydroxyverbindung, deren Alkalimetallsalz oder Erdalkalimetallsalz ist.
- Elastomerzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin das Vernetzungsmittel auf Polyolbasis in einer Menge von 0,5 bis 10 Gew. Teilen pro 100 Gew. Teilen des fluorhaltigen Elastomers verwendet ist. 35
- Elastomerzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, worin das quartäre Oniumsalz ein quartäres Ammoniumsalz ist, dargestellt durch die allgemeine Formel:



worin R₁ bis R₄ eine Alkylgruppe, Alkoxygruppe, Arylgruppe, Alkylarylgruppe, Aralkylgruppe oder Polyoxyalkylengruppe mit jeweils 1 bis 25 Kohlenstoffatomen sind, oder worin zwei oder drei von R₁ bis R₄ zusammen mit N eine heterozyklische Struktur bilden können; und X⁻ ein Anion ist. 45

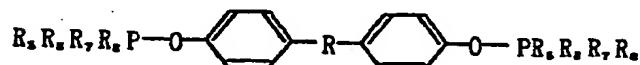
6. Elastomerzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, worin das quartäre Oniumsalz ein quartäres Phosphoniumsalz ist, dargestellt durch die folgende allgemeine Formel



worin R₁ bis R₄ eine Alkylgruppe, Alkoxygruppe, Arylgruppe, Alkylarylgruppe, Aralkylgruppe oder Polyoxyalkylengruppe mit jeweils 1 bis 25 Kohlenstoffatomen sind, oder worin zwei oder drei von R₁ bis R₄ zusammen mit P eine heterozyklische Struktur bilden können; und X⁻ ein Anion ist. 50

7. Elastomerzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, worin die quartäre Oniumverbindung in einer Menge von 0,1 bis 30 Gew. Teilen pro 100 Gew. Teilen des fluorhaltigen Elastomers verwendet ist.

8. Elastomerzusammensetzung nach Anspruch 5, worin eine Bisphenolverbindung, dargestellt durch die folgende allgemeine Formel als Vernetzungsmittel auf Polyolbasis und/oder quartäres Phosphoniumsalz verwendet ist:



worin R eine Alkylengruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, eine Perfluoralkylengruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, in SO₂-Gruppe oder eine O-Gruppe ist; und R₅, R₆, R₇ und R₈ gleich oder verschieden voneinander sind und Alkylgruppen, Alkenylgruppen, Arylgruppen, Alkylarylgruppen oder Aralkylgruppen mit jeweils 1 bis 25 Kohlenstoffatomen sind. 65

9. Fluorhaltiges Elastomer, umfassend 35 bis 65 Mol% Vinylidenfluorid, 10 bis 30 Mol% Tetrafluorethylen,

16 bis 30 Mol% Hexafluorpropylen und 0,5 bis 5 Mol% 2H-Pentafluorpropylen und mit einem Fluorgehalt von wenigstens 68 Gew.%, wobei die Gesamtsumme 100 Mol% ist.
10. Fluorhaltiges Elastomer nach Anspruch 9, worin das Elastomer einen η_{sp}/c -Wert von wenigstens 0,5 hat, gemessen als eine 1,0-Gew.-%-ige Lösung in Methylethylketon bei 35°C.
5 11. Fluorhaltiges Elastomer nach Anspruch 9 oder 10, worin das Elastomer einen η_{sp}/c -Wert von 0,6 bis 1,5 hat, gemessen als eine 1,0-Gew.-%-ige Lösung in Methylethylketon bei 35°C.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65